

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 826 669 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
04.03.1998 Bulletin 1998/10

(51) Int Cl.⁶: C07D 209/40, A61K 7/13

(21) Numéro de dépôt: 97401912.7

(22) Date de dépôt: 08.08.1997

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE
Etats d'extension désignés:
AL LT LV RO SI

- Fadli, Aziz
93150 Le Blanc-Mesnil (FR)
- Lagrange, Alain
77700 Coupvray (FR)

(30) Priorité: 23.08.1996 FR 9610413

(71) Demandeur: L'OREAL
75008 Paris (FR)

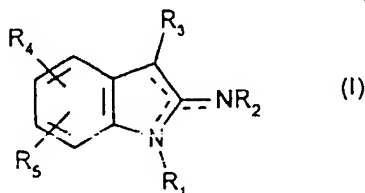
(74) Mandataire: Miszputen, Laurent
L'OREAL
Département Propriété Industrielle
Centre Charles Zviak
90, rue du Général Roguet
92583 Clichy Cédex (FR)

(72) Inventeurs:
• Terranova, Eric
92600 Asnieres (FR)

(54) Compositions de teinture des fibres kératiniques contenant des dérivés 2-iminoindoliniques

(57) L'invention a pour objet une composition pour la teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture :

- à titre de coupleur, au moins un dérivé 2-iminoindolinique de formule (I), et/ou au moins l'un de ses sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

- R₁ représente hydrogène, alkyle, hydroxyalkyle, alcoxycarbonyle, acyle ;
- R₂ représente hydrogène, alkyle, phényle, aryl-sulfonyle ;
- R₃ représente hydrogène, alkyle pouvant être substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy, alcoxy, amino, alkylamino, dialkylamino, cyano ou aryle ;
- R₄ et R₅, identiques ou différents, désignent hydrogène, hydroxy, alkyle, alcoxy, amino, alkylamino, dialkylamino, aralkyle, halogène, un groupe nitro ;

- et au moins une base d'oxydation.

EP 0 826 669 A1

Description

L'invention a pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques contenant au moins un dérivé 2-imino indolinique à titre de coupleur et au moins une base d'oxydation.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation, en particulier des ortho ou paraphénylènediamines, des ortho ou paraaminophénols, des composés hétérocycliques, appelés généralement bases d'oxydation. Les précurseurs de colorants d'oxydation, ou bases d'oxydation, sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés et colorants.

On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines aromatiques, les métaaminophénols, les métadiphénols et certains composés hétérocycliques tels que des composés indoliques.

La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit être sans inconvénient sur le plan toxicologique, elle doit permettre d'obtenir des nuances dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue face aux agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

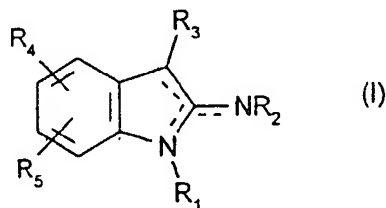
Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possible, c'est-à-dire permettre d'obtenir des écarts de coloration les plus faibles possible tout au long d'une même fibre kératinique, qui peut être en effet différemment sensibilisée (i.e. abimée) entre sa pointe et sa racine.

Or, la demanderesse vient maintenant de découvrir qu'il est possible d'obtenir de nouvelles teintures puissantes, peu sélectives et particulièrement résistantes, capables d'engendrer des colorations intenses dans des nuances variées, en utilisant des dérivés 2-imino indoliniques particuliers. Ces composés (pour partie nouveaux en soi) sont de plus aisément synthétisables.

Cette découverte est à la base de la présente invention.

L'invention a donc pour objet une composition pour la teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture :

- à titre de coupleur, au moins un dérivé 2-iminoindolinique de formule (I), et/ou au moins l'un de ses sels d'addition avec un acide :



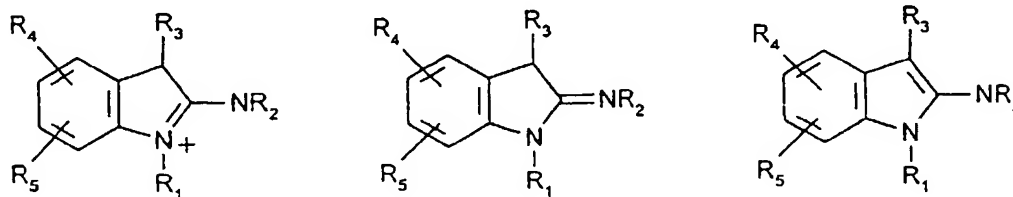
dans laquelle :

- R_1 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 , un alcoxy(C_1-C_4)carbonyle ou un radical acyle en C_2-C_4 ;
- R_2 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , phényle ou arylsulfonyle ;
- R_3 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 pouvant être substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy, alcoxy en C_1-C_4 , amino, monoalkyl(C_1-C_4)amino, dialkyl(C_1-C_4)amino, cyano ou aryle ;
- R_4 et R_5 , identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène, un radical hydroxyle, alkyle en C_1-C_4 , alcoxy en C_1-C_4 , amino, monoalkyl(C_1-C_4)amino, dialkyl(C_1-C_4)amino, atalkyle en C_7-C_{11} , un atome d'halogène ou un groupe nitro ;

- et au moins une base d'oxydation.

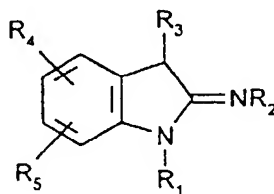
Dans la formule (I) ci-dessus, les groupements alkyle en C₁-C₄ et alcoxy en C₁-C₄ peuvent être linéaires ou ramifiés et parmi les atomes d'halogène, on peut citer le chlore, le brome, l'iode et le fluor.

Dans la formule (I) ci-dessus, les groupements aryle peuvent désigner par exemple phényle, thiophène, furanne. La formule (I) telle que définie ci-dessus peut donner lieu aux trois formes tautomères suivantes :



La prépondérance et/ou la stabilité de chacune de ces trois formes tautomères dépendra de la nature des substituants R₁, R₂ et R₃.

Par souci de clarté, on définira les composés dérivés du 2-iminoindole de l'invention par la forme tautomère suivante :



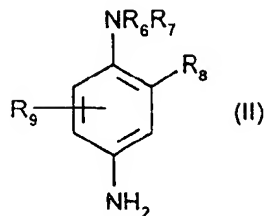
Les colorations obtenues avec la composition de teinture conforme à l'invention, sont de nuances variées, puissantes, peu sélectives et présentent d'excellentes propriétés de résistance à la fois vis-à-vis des agents atmosphériques tels que la lumière et les intempéries et vis-à-vis de la transpiration et des différents traitements que peuvent subir les cheveux (shampooings, déformations permanentes).

Parmi les dérivés 2-imino indoliniques de formule (I), utilisables à titre de coupleurs dans les compositions conformes à l'invention, on peut notamment citer :

- le 4-benzyloxy-1,3-dihydro-indol-2-ylidèneamine,
- le 4-méthoxy-1,3-dihydro-indol-2-ylidèneamine,
- le 2-imino-2,3-dihydro-1 H-indol-4-ol,
- le 5-chloro-7-méthoxy-1, 3-dihydro-indol-2-ylidèneamine,
- le 5,6-diméthoxy-1, 3-dihydro-indol-2-ylidèneamine,
- le 5,6-dihydroxy-1,3-dihydro-indol-2-ylidèneamine,
- le 1,3-dihydro-indol-2-ylidèneamine,
- le 2-imino-2,3-dihydro-1H-indole-5,6-diol, ainsi que leurs sels d'addition d'acide.

Le ou les dérivés 2-imino indoliniques de formule (I) représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids. La nature de la ou des bases d'oxydation pouvant être utilisées dans la composition tinctoriale selon l'invention n'est pas critique. Cette ou ces bases d'oxydation sont de préférence choisies parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les paraaminophénols, les ortho-aminophénols, les bases hétérocycliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les paraphénylènediamines utilisables à titre de bases d'oxydation dans la composition tinctoriale selon l'invention, on peut notamment citer les composés répondant à la formule (II) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

R_6 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 ou alcoxy(C_1-C_4)alkyle(C_1-C_4).

R_7 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 ou polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 .

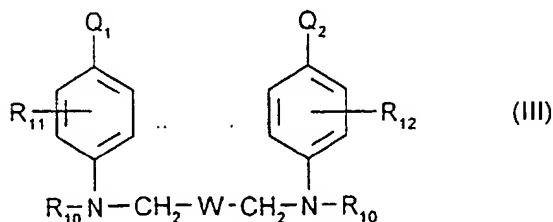
R_7 représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, un radical alkyle en C_1-C_4 , sulfo, carboxy, monohydroxyalkyle en C_1-C_4 ou hydroxyalcoxy en C_1-C_4 .

R_9 représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_4 .

Dans la formule (II) ci-dessus, et lorsque R_6 est différent d'un atome d'hydrogène, alors R_6 et R_7 représentent de préférence un atome d'hydrogène et R_8 est de préférence identique à R_9 , et lorsque R_8 représente un atome d'halogène, alors R_6 , R_7 et R_9 représentent de préférence un atome d'hydrogène.

Parmi les paraphénylènediamines de formule (II) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylène-diamine, la 2- β -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthoxy para-phénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylène-diamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) para-phénylènediamine, le 4-amino 1-(β -méthoxyéthyl) amino benzène, la 2-chloro para-phénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les bis-phénylalkylènediamines utilisables à titre de bases d'oxydation dans la composition tinctoriale selon l'invention, on peut notamment citer les composés répondant à la formule (III) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



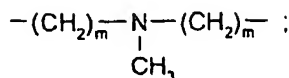
dans laquelle :

Q_1 et Q_2 , identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou NHR_{13} dans lequel R_{12} représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_4 .

R_{10} représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 ou aminoalkyle en C_1-C_4 dont le reste amino peut être substitué,

R_{11} et R_{12} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un radical alkyle en C_1-C_4 .

W représente un radical pris dans le groupe constitué par les radicaux suivants :
 $-(CH_2)_n-$; $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_m-$; $-(CH_2)_m-CHOH-(CH_2)_m-$ et

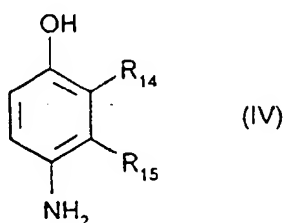


dans lesquels n est un nombre entier compris entre 0 et 8 inclusivement et m est un nombre entier compris entre 0 et 4 inclusivement.

Parmi les bis-phénylalkylènediamines de formule (III) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino 2-propanol, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4'-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthylaminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino. 3'-méthylphényl) éthylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi ces bis-phénylalkylènediamines de formule (III), le N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol ou l'un de ses sels d'addition avec un acide sont particulièrement préférés.

Parmi les para-aminophénols utilisables à titre de bases d'oxydation dans la composition tinctoriale selon l'invention, on peut notamment citer les composés répondant à la formule (IV) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

R₁₄ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, alcoxy(C₁-C₄) alkyle(C₁-C₄) ou aminoalkyle en C₁-C₄.

R₁₅ représente un atome d'hydrogène ou de fluor, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, aminoalkyle en C₁-C₄, cyanoalkyle en C₁-C₄ ou alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄),

étant entendu qu'au moins un des radicaux R₁₃ ou R₁₄ représente un atome d'hydrogène.

Parmi les paraaminophénols de formule (IV) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le paraaminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β-hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les ortho-aminophénols utilisables à titre de bases d'oxydation dans la composition tinctoriale selon l'invention, on peut notamment citer le 2-amino phénol, le 2-amino 1-hydroxy 5-méthyl benzène, le 2-amino 1-hydroxy 6-méthyl benzène, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les bases hétérocycliques utilisables à titre de bases d'oxydation dans la composition tinctoriale selon l'invention, on peut notamment citer les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques, les dérivés pyrazoliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyridiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la 2,5-diaminopyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets allemand DE 2 359 399 ou japonais JP 88-169 571 et JP 91-333 495, comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triamino-pyrimidine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les brevets DE 3 843 892, DE 4 133 957 et demandes de brevet WO 94/08969 et WO 94/08970 comme le 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

Selon l'invention, la ou les bases d'oxydation représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

La composition tinctoriale selon l'invention peut également renfermer un ou plusieurs colorants additionnels différents des dérivés 2-imino indoliniques de formule (I) et/ou un ou plusieurs colorants directs de façon à faire varier

ou enrichir en reflets les nuances obtenues avec les bases d'oxydation.

Les coupleurs additionnels utilisables dans la composition selon l'invention peuvent être choisis parmi les coupleurs utilisés de façon classique en teinture d'oxydation et parmi lesquels on peut notamment citer les métaphénylènediamines, les métaaminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques tels que par exemple les dérivés indoliques, les dérivés indoliniques, et leurs sels d'addition avec un acide.

Ces coupleurs peuvent notamment être choisis parmi le 2-méthyl 5-amino phénol, le 5-N-(β-hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 3-amino phénol, le 1,3-dihydroxybenzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-(β-hydroxyéthoxy) benzène, le 2-amino 4-(β-hydroxyéthylamino) 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le sésamol, l'α-naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxyindole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 6-hydroxy indoline, et leurs sels d'addition avec un acide.

Lorsqu'ils sont présents, ces coupleurs additionnels représentent de préférence de 0,0005 à 5 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 3 % en poids environ de ce poids.

Les sels d'addition avec un acide de la ou des bases d'oxydation et/ou des coupleurs additionnels utilisables dans la composition tinctoriale de l'invention sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates, les lactates et les acétates.

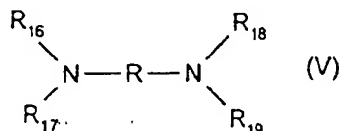
Le milieu approprié pour la teinture (ou support) est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols inférieurs en C₁-C₄, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; le glycérol, les glycols et éthers de glycols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, les produits analogues et leurs mélanges.

Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

Le pH de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement compris entre 3 et 12. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques.

Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, les acides carboxyliques comme l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (V) suivante :



dans laquelle R est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₄ ; R₁₆, R₁₇, R₁₈ et R₁₉, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄.

La composition tinctoriale selon l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensioactifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones, des agents filmogènes, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés complémentaires mentionnés ci-avant, de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition tinctoriale selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

La composition tinctoriale selon l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques,

et notamment des cheveux humains.

L'invention a également pour objet l'utilisation des dérivés 2-imino indoliniques de formule (I) ci-dessus, à titre de coupleur, en association avec au moins une base d'oxydation pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et particulièrement des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.

Un autre objet de l'invention est un procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en oeuvre la composition tinctoriale telle que définie précédemment.

Selon ce procédé, on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie précédemment, la couleur étant révélée à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement de façon séparée.

Selon une forme de mise en oeuvre particulièrement préférée du procédé de teinture selon l'invention, on mélange, au moment de l'emploi, la composition tinctoriale décrite ci-dessus avec une composition oxydante contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant présent en une quantité suffisante pour développer une coloration. Le mélange obtenu est ensuite appliqué sur les fibres kératiniques et on laisse poser pendant 3 à 50 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ, après quoi on rince, on lave au shampoing, on rince à nouveau et on sèche.

L'agent oxydant présent dans la composition oxydante telle que définie ci-dessus peut être choisi parmi les agents oxydants classiquement utilisés pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et parmi lesquels on peut citer le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates. Le peroxyde d'hydrogène est particulièrement préféré.

Le pH de la composition oxydante renfermant l'agent oxydant tel que défini ci-dessus est tel qu'après mélange avec la composition tinctoriale, le pH de la composition résultante appliquée sur les fibres kératiniques varie de préférence entre 3 et 12 environ et encore plus préférentiellement entre 5 et 11. Il est ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques et tels que définis précédemment.

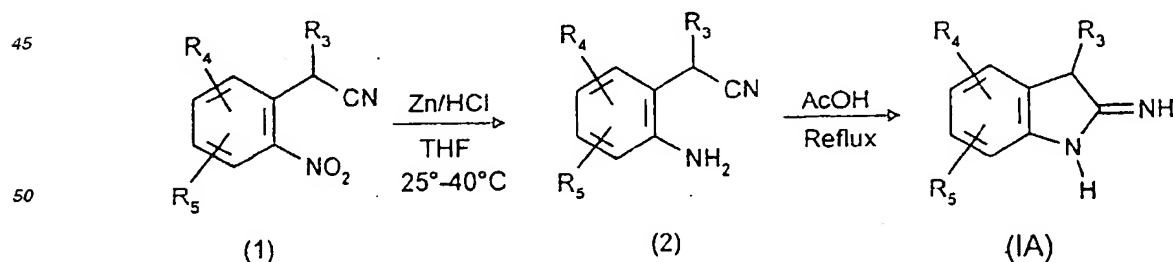
La composition oxydante telle que définie ci-dessus peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux et tels que définis précédemment.

La composition qui est finalement appliquée sur les fibres kératiniques peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme la composition tinctoriale telle que définie ci-dessus et un second compartiment renferme la composition oxydante telle que définie ci-dessus. Ces dispositifs peuvent être équipés d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

Les composés de formule (I), utilisés à titre de coupleurs dans le cadre de la présente invention, sont soit des composés connus, soit pour certains des composés nouveaux en soi.

Les composés de formule (IA) particuliers correspondant à la formule (I) dans laquelle R_1 et R_2 sont des atomes d'hydrogène, peuvent être obtenus selon un procédé de préparation, décrit dans les documents RG Glushkov USSR Patent 179 320 (1965) et Chem. Abstr 65, 2225 (1966), et répondant au schéma A suivant :



SCHEMA A

Dans le schéma A défini ci-dessus, les significations des radicaux R_3 , R_4 et R_5 dans les formules (1) et (2) sont identiques à celles indiquées précédemment dans la formule (I).

Il s'agit d'un procédé en deux étapes à partir de composés de départ de formule (1) ayant pour structure celle d'ortho-nitro phényl acétonitriles dont la méthode de préparation est connue dans la littérature (M. MAKOSZA, J. WI-NIARSKI, Acc. Chem. Res., 87, 1987, 282 ; M. MAKOSZA, W. DANIKIEWICZ, K. WOJCIECHOWSKI, Liebigs, Ann. Chem., 1988, 203).

5 La première étape est soit une réduction chimique en présence d'un solvant organique à l'aide de métaux comme le zinc ou l'étain, soit une hydrogénation sélective à l'aide d'un catalyseur comme le palladium ou le platine. Elle conduit à des dérivés de structure ortho-amino phényl acétonitrile (formule(2)). On utilise plus particulièrement le zinc en poudre en milieu acide chlorhydrique pour cette réaction. Les solvants utilisés sont de préférence des éthers et plus particulièrement le tétrahydrofuranne (THF). La température de réaction est comprise de préférence entre 25°C et la
10 température de reflux du solvant et plus particulièrement entre 25 et 40°C.

La seconde étape est une réaction de cyclisation en milieu acide en présence d'un solvant organique. On utilise plus particulièrement l'acide acétique. La température de réaction est celle de reflux du solvant. Le produit final de formule (I') est isolé de préférence sous forme de sel d'addition avec un acide de préférence sous forme de chlorhydrate. On l'obtient par précipitation du milieu réactionnel en milieu acide, par exemple, pour obtenir un chlorhydrate, on fait
15 passer un courant de HCl gazeux en fin de réaction.

Les composés de formule (IB) particuliers correspondant à la formule (I) dans laquelle R₁ est un atome d'hydrogène et R₂ est différent d'un atome d'hydrogène et les composés de formule (IC) particuliers correspondant à la formule (I) dans laquelle R₁ et R₂ sont tous les deux différents d'un atome d'hydrogène, peuvent être obtenus selon un procédé de préparation, faisant référence à la littérature, et répondant au schéma B suivant :

20

25

30

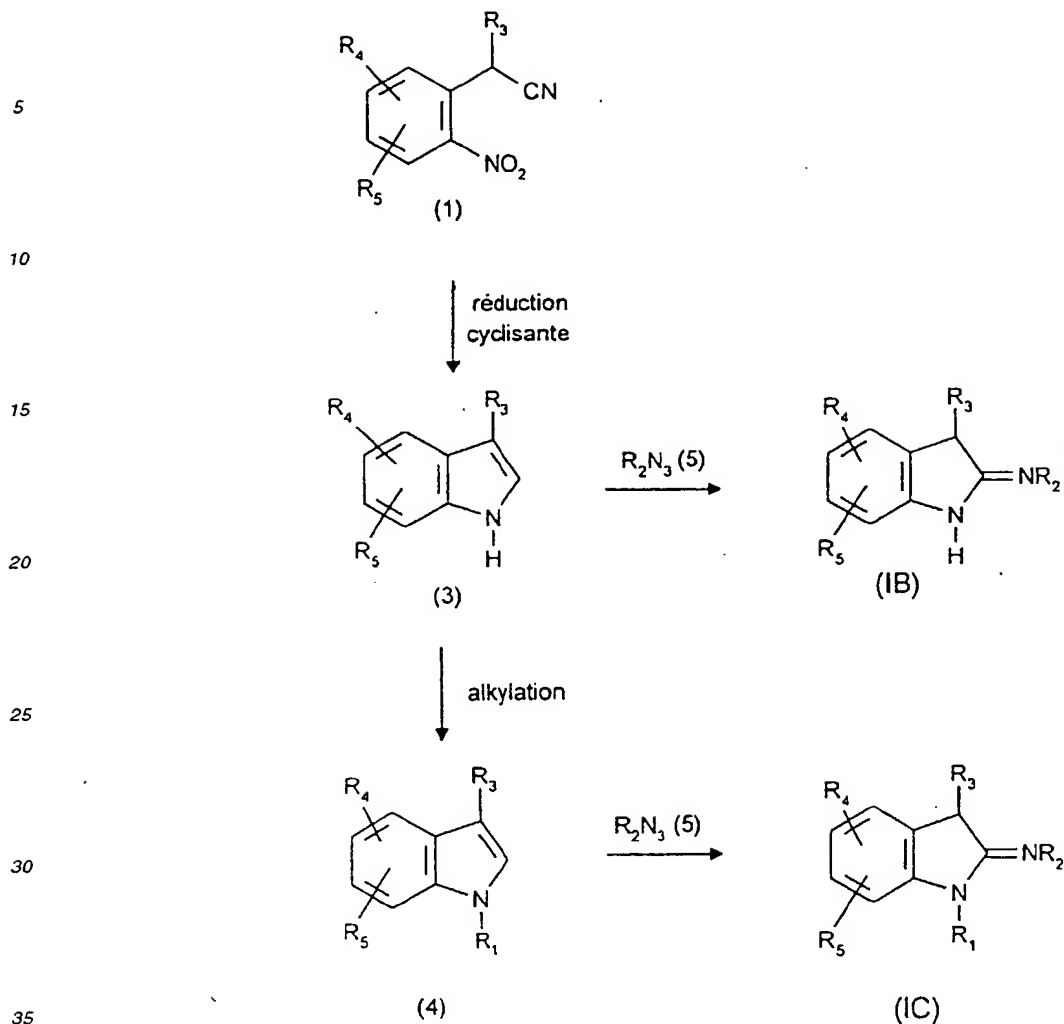
35

40

45

50

55

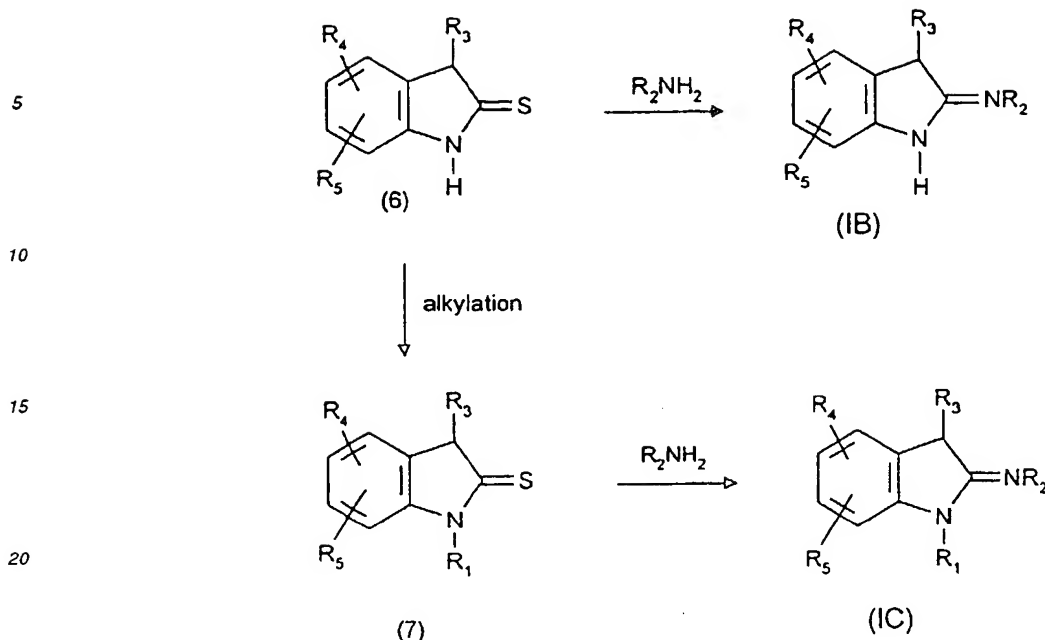


SCHEMA B

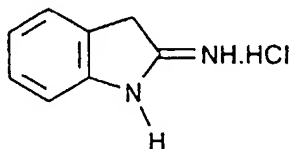
Le composé (1) peut être traité dans des conditions de réduction cyclisante selon des méthodes connues, comme par exemple celle décrite par MAKOSZA M. & coll. dans Liebig's Ann. Chem., 203, (1988) pour conduire à l'indole (3). L'indole (3) peut être alkylé pour conduire à l'indole (4) selon des méthodes classiques décrites dans "Heterocyclic compounds : Indoles" part II p. 72-73, édité par N.J. HOULIAN, Wiley-interscience.

Les composés (3) et (4) peuvent réagir avec un azide de structure (5) pour conduire respectivement aux 2-iminoindolines (IB) et (IC) selon une méthode déjà décrite [HARMON R.E. & coll., J. Org. Chem. 38(1), 11, (1973)].

Les composés de structures (IB) et (IC) peuvent également être obtenus par réaction d'une amine R_2NH_2 respectivement sur un dérivé 2-indolinethione de structure (6) et (7) comme décrit par HINO T. & coll. dans Tetrahedron 27, 775, (1971) et représenté dans le schéma C suivant:

**SCHEMA C**

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant en limiter la portée.

EXEMPLES DE PREPARATION**EXEMPLE n° 1 : Préparation du chlorhydrate de 1,3-Dihydro-indol-2-ylidèneamine**

Dans un ballon tricol de 50 ml équipé d'un thermomètre et d'un réfrigérant, on a solubilisé 2 g de (2-nitro-phényl)-acétonitrile dans un mélange THF/HCl à 37% soit 10 ml/10 ml.

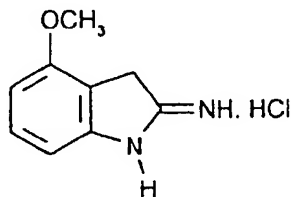
On a introduit 5 grammes de zinc par petites portions à une température inférieure à 40° C. Après complète addition, on a maintenu l'agitation pendant 15 minutes puis on a filtré l'excès de zinc. Le filtrat a été évaporé à sec. On a repris le chlorhydrate de (2-amino-phényl)-acétonitrile au reflux dans 25 ml d'acide acétique. Après une heure de chauffage, on a saturé la solution d'acide chlorhydrique gazeux. On a filtré le précipité. On l'a séché sous vide sur anhydride phosphorique et sur potasse. On a obtenu 1 g de chlorhydrate de 1,3-dihydroindol-2-ylidèneamine (rendement = 48%).

RMN ¹H et ¹³C conformes à la structure.

RMN ¹ H (DMSO d ₆ ; 400 mhz)		
δ (ppm)	multiplicité	intégration
4.19	s	2
7.13	ddd	1
7.22	d	1
7.30	ddd	1

(suite)

RMN ¹ H (DMSO d6 ; 400 mhz)		
δ (ppm)	multiplicité	intégration
7.41	d	1
9.95-10.21	2 s élargis	2
12.42	s élargi	1

EXEMPLE n°2: Préparation du chlorhydrate de 4-méthoxy-1,3-dihydroindol-2-ylidèneamine**1ère étape: Préparation du chlorhydrate de (2-amino-6-méthoxy-phényl)-acétonitrile**

Dans un ballon tricol de 100 ml équipé d'un thermomètre et d'un réfrigérant, on a solubilisé 3,84 g de (2-méthoxy-6-nitro-phényl)-acétonitrile dans un mélange THF/HCl = 1/1 (40 ml).

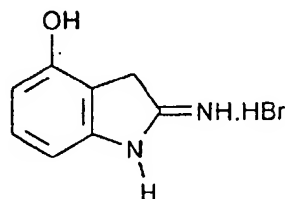
On a introduit 7,8 g de zinc par petites portions à une température inférieure à 40°C. Après complète addition, on a maintenu l'agitation pendant 15 minutes puis on a filtré l'excès de zinc. Le filtrat a été évaporé à sec. On a récupéré 3 g de chlorhydrate de (2-amino-6-méthoxy-phényl)-acétonitrile (Rendement = 75%).

2ème étape: Préparation du chlorhydrate de 4-méthoxy-1,3-dihydro-indol-2-ylidèneamine

Dans un ballon tricol de 100 ml équipé d'un thermomètre et d'un réfrigérant, on a porté au reflux 3 g du chlorhydrate de (2-amino-6-méthoxy-phényl)-acétonitrile dans 25 ml d'acide acétique pendant une heure. Après évaporation de l'acide sous vide, on a récupéré 2,9 g de chlorhydrate de 4-méthoxy-1,3-dihydro-indol-2-ylidèneamine après séchage sous vide sur anhydride phosphorique et potasse (Rendement = 96%).

RMN ¹H et ¹³C conformes à la structure.

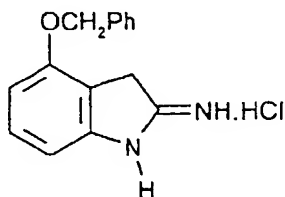
RMN ¹ H (DMSO d6; 400 mhz)		
δ (ppm)	multiplicité	intégration
3.84	s	3
4.06	s	2
6.80-6.83	2 d	2
7.31	t	1
9.72-9.98	2s	2
12.09	s	1

EXEMPLE n°3 : Préparation du bromhydrate de 2-imino-2,3-dihydro-1H-indol-4-ol

Dans un ballon tricol de 25 ml équipé d'un thermomètre et d'un réfrigérant, on a porté au reflux pendant quatre heures 2 g de chlorhydrate 4-méthoxy-1,3-dihydroindol-2-ylidèneamine dans 8 ml d'acide bromhydrique à 60%. On a laissé revenir le milieu à température ambiante. Le bromhydrate de 2-imino-2,3-dihydro-1H-indol-4-ol a cristallisé. On l'a filtré et on l'a lavé à l'éther de pétrole. On a récupéré 1,6 g de produit après séchage sous vide sur anhydride phosphorique et potasse (Rendement = 70%).

RMN ^1H et ^{13}C conformes à la structure.

RMN ^1H (DMSO d_6 ; 400 mhz)		
δ (ppm)	multiplicité	intégration
4.02	s	2
6.60-6.67	2 d	2
7.13	t	1
9.64-9.95	2s + s élargi	3
11.98	s	1

EXEMPLE n°4 : Préparation du chlorhydrate de 4-benzyloxy-1,3-dihydroindol-2-ylidèneamine.**1ère étape Préparation du (2-amino-6-benzyloxy-phényl)-acétonitrile**

Dans un réacteur SVL de 2 litres équipé d'un réfrigérant et d'un thermomètre, on a solubilisé 135 g de (2-benzyloxy-6-nitro-phényl)-acétonitrile dans 1 litre de THF et 0,5 litre d'acide chlorhydrique à 37%.

On a introduit 150 g de zinc par petites portions à une température inférieure à 40° C. Après complète addition, on a maintenu l'agitation pendant 15 minutes puis on a filtré l'excès de zinc.

Le filtrat a été versé sur 10 volumes d'eau glacée. Le précipité a été filtré, lavé à l'eau et à l'éther de pétrole. On a récupéré 80 g de (2-amino-6-benzyloxy-phényl)-acétonitrile après séchage sous vide et sur anhydride phosphorique (Rendement = 67%).

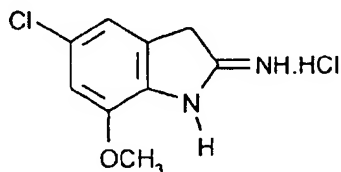
2ème étape : Préparation du chlorhydrate de 4-benzyloxy-1,3-dihydro-indol-2-ylidèneamine

Dans un ballon tricol de 500 ml équipé d'un thermomètre et d'un réfrigérant, on a porté au reflux 71,5 g de (2-amino-6-benzyloxy-phényl)-acétonitrile dans 350 ml d'acide acétique pendant une heure. On a laissé revenir le milieu à la température ambiante, puis on l'a saturé avec de l'acide chlorhydrique gazeux. On a filtré le précipité. On l'a lavé à l'éther de pétrole. On a récupéré 63 g de chlorhydrate de 4-benzyloxy-1,3-dihydro-indol-2-ylidèneamine après séchage sous vide sur anhydride phosphorique et potasse (Rendement = 76 %).

RMN ^1H et ^{13}C conformes à la structure.

RMN ¹ H (DMSO d ₆ ; 400 mhz)		
δ (ppm)	multiplicité	intégration
4.10	s	2
5.20	s	2
6.87	d	2
7.26	t	1
7.34	m	1
7.39	m	2
7.46	m	2
10.04-10.38	2s	2
12.51	s	1

EXEMPLE n° 5 : Préparation du chlorhydrate de 5-chloro-7-méthoxy-1,3-dihydro-indol-2-ylidèneamine



1ère étape : Préparation du (2-amino-5-chloro-3-méthoxy-phényl)-acétonitrile

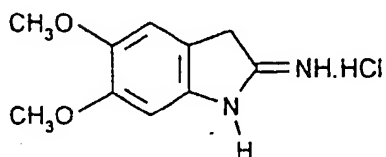
Conformément à l'exemple n° 3, on a réduit 22,7 g de (5-chloro-3-méthoxy-2-nitro-phényl)-acétonitrile dissous dans un mélange THF/HCl à 37% = 100 ml / 70 ml avec 26 g de zinc en poudre. On a obtenu 19 g de (2-amino-5-chloro-3-méthoxy-phényl)-acétonitrile (Rendement = 97%).

2ème étape : Préparation du chlorhydrate de 5-chloro-7-méthoxy-1,3-dihydro-indol-2-ylidèneamine

Conformément à l'exemple n° 3, on a porté au reflux 15 g de (2-amino-5-chloro-3-méthoxy-phényl)-acétonitrile dans 150 ml d'acide acétique. On a obtenu 11,2 g de chlorhydrate de 5-chloro-7-méthoxy-1,3-dihydro-indol-2-ylidèneamine (Rendement = 63,6 %).

RMN ¹H et ¹³C conformes à la structure. ...

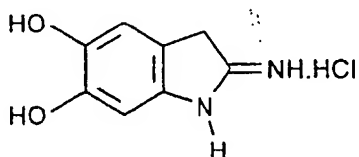
RMN ¹ H (DMSO d ₆ ; 400 mhz)		
δ (ppm)	multiplicité	intégration
3.91	s	3
4.23	s	2
7.13	d	1
7.16	d	1
9.13-10.05	2s	2
12.51	s	1

EXEMPLE n°6: Préparation du chlorhydrate de 5,6-diméthoxy-1,3-dihydro-indol-2-ylidèneamine

Dans un ballon tricol de 250 ml équipé d'un thermomètre et d'un réfrigérant, on a solubilisé 22,2 g de (4,5-diméthoxy-2-nitro-phényl)-acétonitrile dans un mélange THF/HCl à 37 % = 150 ml/60 ml. On a introduit 26 g de zinc en poudre par petites portions à une température inférieure à 40°C. L'addition était exothermique. Après complète addition, on a maintenu l'agitation pendant 15 minutes puis on a filtré l'excès de zinc. On a saturé le filtrat avec de l'HCl gazeux, puis on a filtré le précipité obtenu. On l'a lavé à l'éther de pétrole, puis on l'a séché sous vide sur anhydride phosphorique et potasse. On a obtenu 15 g de chlorhydrate de 5,6-diméthoxy-1,3-dihydro-indol-2-ylidèneamine (Rendement = 65 %).

RMN ¹H et ¹³C conformes à la structure.

RMN ¹ H (DMSO d ₆ ; 400 mhz)		
δ (ppm)	multiplicité	intégration
3.73	s	3
3.76	s	3
4.09	s	2
6.83	s	1
7.11	s	1
9.49-9.78	2 s	2
11.73	s	1

EXEMPLE n°7: Préparation du chlorhydrate de 5,6-dihydroxy-1,3-dihydro-indol-2-ylidèneamine

Conformément à l'exemple n°6, on a solubilisé 1,9 g de (4,5-dihydroxy-2-nitro-phényl)-acétonitrile dans un mélange THF/HCl à 37 % = 20 ml / 20 ml qu'on a traité avec 5 g de zinc. Après traitement, on a obtenu 1.8 g de chlorhydrate de 5,6-dihydroxy-1,3-dihydro-indol-2-ylidèneamine (Rendement = 90 %).

RMN ¹H et ¹³C conformes à la structure.

RMN ¹ H (DMSO d ₆ ; 400 mhz)		
δ (ppm)	multiplicité	intégration
3.97	s	2
6.67	s	1
6.80	s	1
8.00-9.00	m	2
9.42-9.66	2 s	2
11.69	s	1

EXEMPLES DE FORMULATION

EXEMPLES DE FORMULATION 1 et 2 :

On a préparé les compositions tinctoriales suivantes (teneurs en grammes) :

Compositions	1	2
2-imino-2,3-dihydro-1H-indol-4-ol, HBr	1,14	
5,6-dihydroxy-1,3-dihydro-indol-2-ylidèneamine, HCl		0,68
Paraphénylènediamine	0,54	
Paratoluylènediamine		0,66
Support de teinture commun	(**)	(**)
Eau déminéralisée q.s.p.	100 g	100 g

(**) : support de teinture commun :

- Alcool oléique polyglycérolé à 2 moles de glycérol 4.0 g
- Alcool oléique polyglycérolé à 4 moles de glycérol à 78 % de matières actives (M.A.) 5.69 g M.A.
- Acide oléique 3.0 g
- Amine oléique à 2 moles d'oxyde d'éthylène vendue sous la dénomination commerciale ETHOMEEN 012 par la société AKZO 7.0 g
- Laurylamino succinamate de diéthylaminopropyle, sel de sodium à 55 % de M.A. 3.0 g M.A.
- Alcool oléique 5.0 g
- Diéthanolamide d'acide oléique 12.0 g
- Propylèneglycol 3.5 g
- Alcool éthylique 7.0 g
- Monométhyléther de propylèneglycol 9.0 g
- Métabisulfite de sodium à en solution aqueuse à 35 % de M.A. 0.455 g M.A.
- Acétate d'ammonium 0.8 g
- Antioxydant, séquestrant q.s.
- Parfum, conservateur q.s.
- Ammoniaque à 20 % de NH_3 10.0 g

Au moment de l'emploi, chaque composition tinctoriale 1 et 2 a été mélangée avec un poids égal d'eau oxygénée à 20 volumes (6% en poids).

Chaque mélange obtenu a été appliqué pendant 30 minutes, sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs, permanents ou non, à raison de 28 g pour 3 g de cheveux. Après rinçage, lavage avec un shampoing standard et séchage, les mèches ont été teintées dans les nuances figurant dans le tableau I ci-dessous :

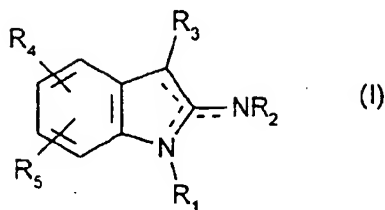
Tableau I

Exemple	1	2
Nuance obtenue sur cheveux gris naturels à 90% de blancs	Blond foncé acajou irisé	Blond clair cendré beige
Nuance obtenue sur cheveux gris à 90% de blancs permanents	Châtain clair cuivré acajou	Blond foncé naturel cendré doré

Revendications

1. Composition pour la teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture :

- à titre de coupleur, au moins un dérivé 2-iminoindolinique de formule (I), et/ou au moins l'un de ses sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

- R_1 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 un alcoxy(C_1-C_4)carbonyle ou un radical acyle en C_2-C_4 ;
- R_2 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , phényle ou arylsulfonylé ;
- R_3 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 pouvant être substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy, alcoxy en C_1-C_4 , amino, monoalkyl(C_1-C_4)amino, dialkyl(C_1-C_4)amino, cyano ou aryle ;
- R_4 et R_5 , identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène, un radical hydroxyle, alkyle en C_1-C_4 , alcoxy en C_1-C_4 , amino, monoalkyl(C_1-C_4)amino, dialkyl(C_1-C_4)amino, aralkyle en C_7-C_{11} , un atome d'halogène ou un groupe nitro ;
- et au moins une base d'oxydation.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les composés de formule (I) sont choisis parmi :

- le 4-benzyloxy-1,3-dihydro-indol-2-ylidèneamine,
- le 4-méthoxy-1,3-dihydro-indol-2-ylidèneamine,
- le 2-imino-2,3-dihydro-1H-indol-4-ol,
- le 5-chloro-7-méthoxy-1,3-dihydro-indol-2-ylidèneamine,
- le 5,6-diméthoxy-1,3-dihydro-indol-2-ylidèneamine,
- le 5,6-dihydroxy-1,3-dihydro-indol-2-ylidèneamine,
- le 1,3-dihydro-indol-2-ylidèneamine,
- le 2-imino-2,3-dihydro-1H-indole-5,6-diol, et leurs sels d'addition d'acide.

3. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide des composés de formule (I) sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les tartrates et les acétates.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les composés de formule (I) représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

5. Composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait que le ou composés de formule (I) représentent de 0,005 à 6 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation sont choisies parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols, les bases hétérocycliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation représentent de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale.

8. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation représentent de 0,005 à 6 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle renferme en outre un ou plusieurs coupleurs additionnels différents des composés de formule (I) et/ou un ou plusieurs colorants

directs.

- 5 10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le milieu approprié pour la teinture (ou support) est constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique choisi parmi les alcanols inférieurs en C₁-C₄, le glycérol, les glycols et éthers de glycols, les alcools aromatiques, les produits analogues et leurs mélanges.
- 10 11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle présente un pH compris entre 3 et 12.
- 15 12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.
- 20 13. Utilisation des composés de formule (I) telle que définis à l'une quelconque des revendications 1 à 3, à titre de coupleurs dans des compositions pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, en association avec au moins une base d'oxydation.
- 25 14. Procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'on applique sur ces fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 12, la couleur étant révélée à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement de façon séparée.
- 30 15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé par le fait que l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates.
- 35 16. Dispositif à plusieurs compartiments, ou "kit" de teinture à plusieurs compartiments, dont un premier compartiment renferme une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 12 et un second compartiment renferme une composition oxydante.
- 40
- 45
- 50
- 55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 97 40 1912

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
A	FR 2 008 797 A (L' OREAL) * revendications *	1	C07D209/40 A61K7/13
A	EP 0 428 441 A (L' OREAL) * revendications *	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			C07D A61K
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
LA HAYE		10 décembre 1997	Van Bijlen, H
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : citation non-écrite F : document intermédiaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPRI FORM 1993 (0.8.92) (F.4/0001)